

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

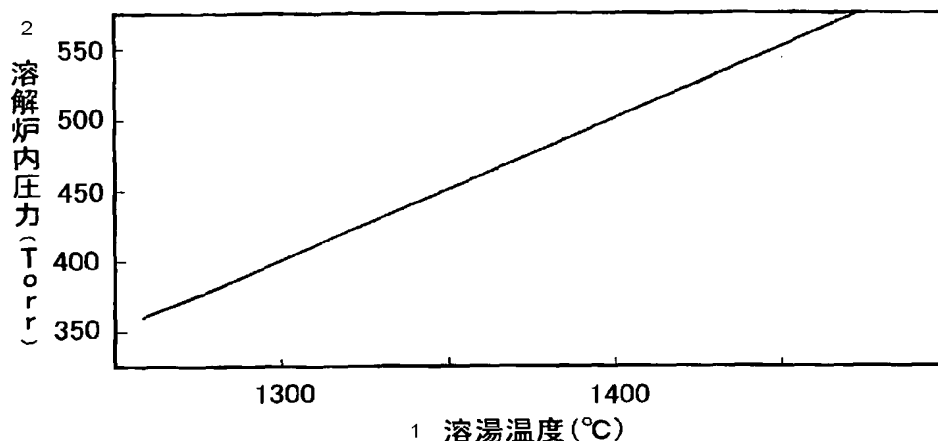
(10) 国際公開番号  
WO 2005/080617 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 1/02, 19/00, H01M 4/38 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 大澤 雅人 (OS-AWA, Masahito) [JP/JP]; 〒9991351 山形県西置賜郡小国町大字小国町字滝ノ二重2ノ232番地 日本重化学工業小国事業所MHセンター内 Yamagata (JP). 工藤 勝幸 (KUDO, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒9991351 山形県西置賜郡小国町大字小国町字滝ノ二重2ノ232番地 日本重化学工業小国事業所MHセンター内 Yamagata (JP). 前田 章仁 (MAEDA, Akihito) [JP/JP]; 〒9991351 山形県西置賜郡小国町大字小国町字滝ノ二重2ノ232番地 日本重化学工業小国事業所MHセンター内 Yamagata (JP). 高橋 誠司 (TAKAHASHI, Seiji) [JP/JP]; 〒9991351 山形県西置賜郡小国町大字小国町字滝ノ二重2ノ232番地 日本重化学工業小国事業所MHセンター内 Yamagata (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003229
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 21 日 (21.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-045099 2004 年 2 月 20 日 (20.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本重化学工業株式会社 (JAPAN METALS AND CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030016 東京都中央区日本橋小網町8-4 Tokyo (JP).

[ 続葉有 ]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING Mg-REM-Ni BASE HYDROGEN OCCLUDING ALLOY

(54) 発明の名称: Mg-REM-Ni系水素吸蔵合金の製造方法



1... MOLTEN METAL TEMPERATURE (°C)  
2... PRESSURE INSIDE MELTING FURNACE (Torr)

(57) Abstract: A method for producing an Mg-REM-Ni base hydrogen occluding alloy, which comprises melting raw materials of a rare earth metal and nickel in a melting furnace to thereby prepare a REM-Ni molten alloy, and then adding a raw material of Mg to the molten alloy, and then keeping the inside of the melting furnace at a specific pressure, to thereby prepare an Mg-REM-Ni molten alloy, and then cooling the resultant molten alloy at a specific cooling rate to solidify it. The above method can be suitably employed for alloying an Mg-REM-Ni base hydrogen occluding alloy, which is difficult to commercially produce, so as to have an objective composition precisely and with good efficiency.

(57) 要約: 工業的な製造が困難なMg-REM-Ni系水素吸蔵合金を、目標組成どおりに正確かつ効率よく合金化させるために、希土類元素原料およびニッケル原料を溶解炉にて溶解することにより、まず、REM-Ni合金溶湯とし、次いで、その合金溶湯中にマグネシウム原料を添加したのち、その溶解炉内を所定の圧力に保持することによりMg-REM-Ni合金溶湯とし、その後、前記合金溶湯を所定の冷却速度で冷却して凝固させることにより、Mg-REM-Ni系水素吸蔵合金を製造する。



WO 2005/080617 A1



(74) 代理人: 小川 順三, 外(OGAWA, Junzo et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館 銀座ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## Mg-REM-Ni 系水素吸蔵合金の製造方法

## 5 関連出願の記載

本出願は、2004年2月20日に出願された日本特許出願2004-45099号を基礎出願として、優先権主張する出願である。

## 技術分野

- 10 本発明は、工業的な製造が難しい Mg-REM-Ni 系水素吸蔵合金を、容易にかつ効率的に製造するための方法に関するものである。

## 背景技術

- 15 水素吸蔵合金は、水素を安全かつ容易に吸蔵できる特性を有することから、新しいエネルギー変換材料およびエネルギー貯蔵材料として注目されている。そして、この水素吸蔵合金は、機能性新素材の1つとして、下記のような様々な分野において利用されている。

- (1) 水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、
- (2) 熱-機械エネルギーの変換、
- 20 (3) 水素の分離・精製、
- (4) 水素同位体の分離、
- (5) 水素を活物質とする電池、
- (6) 合成化学における触媒、
- (7) 温度センサ。

- 25 このように、水素吸蔵合金は、機械的、物理的、化学的に様々な応用の可能性を秘めているため、将来の新規産業におけるキー材料の1つとして非常に重要な材料である。

なかでも、水素吸蔵合金を負極材料に使用したニッケル水素二次電池は、次世代民生用電池として注目されている。その理由は、該ニッケル水素二次電池は、

- (a) 高容量であること、(b) 過充電や過放電に対して強いこと、(c) 高率充・放電が可能であること、(d) クリーンであること、(e) ニッケルカドミウム電池と互換性があること、等の特徴を有するためである。

ここで、水素吸蔵合金とは、水素と安定な化合物を形成し得る金属または合金のことであり、PdやTi、Zr、V、希土類金属元素（以下、単に「REM」と略記する）、アルカリ土類元素などの単体型のものと、これらの金属元素と他の金属元素とが合金を形成してなる合金型のものがある。

- これらのうち、合金型のものは、(i) 金属－水素間の結合力を適度に弱めて、水素の吸蔵反応だけでなく、離脱反応も比較的容易に行えること、(ii) 反応に必要な平衡水素圧（プラトー圧）の大きさ、平衡領域（プラトー領域）の広さ、水素を吸蔵する過程での平衡圧の変化（平坦性）など、吸蔵・放出反応が容易に改善されること、(iii) 化学的、物理的安定性が高いこと、などの特徴がある。なお、合金型の水素吸蔵合金としては、希土類系（LaNi<sub>5</sub>、MmNi<sub>5</sub>など）、ラーベス系（ZrV<sub>2</sub>、ZrMn<sub>2</sub>など）、チタン系（TiNi、TiFeなど）、Mg系（Mg<sub>2</sub>Ni、MgNi<sub>2</sub>など）およびMg-REM-Ni系の合金が知られている。

- なかでも、上記合金型水素吸蔵合金については、電池用電極材として、LaNi<sub>5</sub>もしくはMmNi<sub>5</sub>などの希土類系水素吸蔵合金が使用されている。しかし、従来の希土類系水素吸蔵合金は、その放電容量が、既に理論容量の80%を超えたものであり、高容量化に限界があるというのが現状である。こうした中、特開平11-323469号公報では、更なる高容量化に有効な水素吸蔵合金として、Mg-REM-Ni系のものが注目されており、今後その需要が伸びていくことが予想されている。

25

#### 発明の開示

従来のMg-REM-Ni系合金は、マグネシウム原料、希土類元素原料およびニッケ

ル原料の全ての混合物を、溶解炉に装入して同時に溶解するという方法で製造されていた。

しかし、希土類元素であるLaとNiの融点がそれぞれ921℃、1450℃であるのに対し、Mgの融点は650℃で、またその沸点は1090℃と極端に低い。従って、Mg、REMおよびNiの三者を一緒に溶解炉で溶解しようとする  
5 すると、どうしても融点の低いMgが初めに溶解して溶解炉（るつぼ）の底部に沈降すると同時に、さらに高温に加熱されるとNiの溶解の前に蒸発してしまい、不均質な合金になるという問題があった。すなわち、一般的な溶製方法では、この水素吸蔵合金の場合、均質な合金の溶湯ができないだけでなく、Mgが蒸発し  
10 てしまうため、目標とする組成の合金にするのに必要なMg量を確保できなくなるという問題があった。

従来、このような問題点を解決するため、蒸発損失分に相当する量のMgを予め余分に配合しておくという方法が試みられた。しかし、この方法では、蒸発損失するMgの量が溶解条件によって変動し、所定の組成を有する合金を確実に得  
15 ることはできず、根本的な解決策になっていないのが実情である。

本発明の目的は、良好な結晶性を有し、組成が全体に均質な目標どおりの組成を有するMg-REM-Ni系水素吸蔵合金を、正確に合金化することができると共に、これを容易にかつ効率的に製造する方法を提案することにある。

発明者らは、上記の目的を達成するための研究の中で、水素吸蔵合金を以下に述べる3つの工程を経て製造することが有利であるとの結論を得て、本発明を完  
20 成させた。即ち、本発明は、Mg-REM-Ni系水素吸蔵合金製造に当り、

まず、蒸気圧の低い希土類元素原料およびニッケル原料を、溶解炉にて溶解することにより、REM-Ni合金溶湯を得る第1工程、

次いで、そのREMとNiとの合金溶湯中に、マグネシウム原料を添加したのち、  
25 その溶解炉内を所定の圧力に保持することにより、Mg-REM-Ni合金溶湯を得る第2工程、

その後、そのMg-REM-Ni合金溶湯を所定の冷却速度で冷却し、凝固させる第3

工程、

を経ることを特徴とする。

なお、この製造方法において、第2工程では、マグネシウム原料添加時の REM-Ni 合金溶湯の温度を 1 2 5 0 ~ 1 4 0 0 °C とすること、また、第2工程では、  
5 マグネシウム原料添加後の溶解炉内圧力を 5 0 0 Torr 以下に保持すること、そして、  
第3工程では、Mg-REM-Ni 合金溶湯を冷却凝固させる際の冷却速度を 5 0 ~ 5 0  
0 °C/sec とすることが有効である。

本発明において、合金の目標組成は、たとえば、組成比で Mg : 0.3-REM : 0.7  
-Ni-3.3、あるいは Mg : 0.3-REM : 0.7-Ni-2.8-Co : 0.5 のものが代表的な組  
10 成例である。

本発明によれば、良好な結晶性、即ち、合金組成が全体に均質な Mg-REM-Ni 系  
水素吸蔵合金を、所期した目標どおりの組成のものに、正確に合金化させること  
ができると共に、これを容易かつ効率的に製造することができる。とくに、本発  
明によれば、マグネシウムの蒸発損失を補填するために、マグネシウム原料を追  
15 加装入するような煩雑な工程を必要とすることなしに、目標どおりの Mg 含有量  
に正確に制御することができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、溶解炉内圧力と溶湯温度の関係を示すグラフ。

20

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の製造方法を実施して得られる Mg-REM-Ni 系水素吸蔵合金は、Mg、R  
EMおよびNiを主要成分とするものである。なお、REMとしては、Laの他、  
LaCe、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Er、Ybなどを用いることができ  
25 る。また、該合金には、該主要成分の他さらに、合金化が可能な金属を含有して  
いてもよい。例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム、  
コバルト、マンガン、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、シリコン、錫、ジルコニウ

ムなどの中から選ばれる少なくとも一種以上の元素を用いることができる。

本発明の Mg-REM-Ni 系水素吸蔵合金は、主として、以下に示す第一工程、第二工程および第三工程の 3 工程を経て製造される。

第一工程においては、まず、希土類元素原料およびニッケル原料を、高周波誘導溶解炉、真空溶解炉等の溶解炉内（るつぼ）に装入する。この時、ニッケル原料については、所定量の全部を一度に装入せず、まず、希土類元素原料とニッケル原料の一部を混合して溶解した後、残りの量のニッケル原料を順次に追加入して溶解するようにしてもよい。

その他の合金化可能金属を用いる場合は、該金属の中で沸点などの性状が、Mg に近いもの、例えばカルシウム、ストロンチウムやバリウムなどの蒸気圧が高い元素の場合は、マグネシウム原料とともに溶解炉内（るつぼ）に装入することが好ましく、一方、沸点などの性状が、Mg よりも希土類元素やニッケルに近いもの、例えばコバルトやアルミニウムなどの高沸点元素の場合は、希土類元素やニッケル原料とともに溶解炉内（るつぼ）に装入することが好ましい。

なお、この第一工程においては、溶解炉内を真空排気した後、アルゴンガスなどの不活性ガスを導入して、その炉内の圧力を 200～300 Torr 程度とすることが好ましい。その理由は、減圧下で不純物ガス成分を十分に除去し、かつ突沸を防ぐためである。

溶解炉内に装入された原料は、誘導加熱されることによって溶解され、REM-Ni 合金溶湯となる。この誘導加熱の際、溶解炉内に装入した原料は、1400℃以上で加熱するのが好ましい。その理由は、1400℃未満だと、溶解炉内に装入した原料を均質な合金溶湯とすることができないからである。ただし、1550℃を超えると、るつぼの寿命を縮めてしまうことになる。

次に、第二工程においては、第一工程で得られる溶解炉内の REM-Ni 合金溶湯に対し、所定の組成比になるようにマグネシウム原料が添加される。この工程では、REM-Ni 合金溶湯の温度が十分に高いため、マグネシウム原料は直ちに溶解する。

このマグネシウム原料を添加するときは、溶解炉内の温度を 1250～140

0℃とすることが好ましい。その理由は、1250℃未満では、REM-Ni 系合金の凝固が始まってしまうからであり、一方、1400℃超では、Mg の蒸発損失が増大してしまうからである。なお、溶解炉内の温度は1270～1370℃とすることがより好ましい。その理由は、マグネシウム原料の棚吊りを防ぎMg の蒸発損失を抑えることができるからである。

ここで、溶湯温度は、マグネシウム原料を添加した後でも、上記の温度範囲に保持することが必要である。ただし、Mg 添加後の炉内は、Mg の蒸気が充満しており、熱電対等を溶湯に挿入し目視にて溶湯温度を確認することが非常に困難である。そこで、本発明においては、溶解炉内の温度を上記の温度範囲に保持する代わりに、溶解炉内の圧力を制御することによって、実質的に上記の温度範囲と同じ溶解条件になるようにした。

なお、図1は、溶解炉内の圧力と溶湯温度との関係を示すグラフである。すなわち、溶湯温度を上記範囲に制御するには、溶解炉の出力負荷により炉内圧力を制御すれば自ずから溶解雰囲気は上記の範囲に制御することができ、それはマグネシウムの正確な組成を制御することになる。ここで、上記温度範囲に対応する炉内圧力は、図1から明らかなように350～500 Torr となる。

最後に、第三工程において、第二工程で得られた Mg-REM-Ni 合金溶湯は、冷却凝固される。この冷却凝固は、水冷定盤上で行うのが好ましい。この冷却は、50～500℃/sec の冷却速度で冷却し凝固させるのが好ましい。その理由は、50℃/sec 未満では、合金成分の偏析が生じてしまい、水素吸蔵特性が十分に発揮されないことがあるからである。一方、500℃/sec 超では、合金の結晶構造が乱れてしまい、良好な水素吸蔵特性が発揮されないことがあるからである。なお、合金の成分偏析を防止し、水素吸蔵特性を発揮させるために、冷却速度は100～300℃/sec の範囲とすることがより好ましい。

このようにして製造される Mg-REM-Ni 系水素吸蔵合金の代表的な目標組成は、組成比で、Mg : 0.3-REM : 0.7-Ni-3.3、あるいは Mg : 0.3-REM : 0.7-Ni-2.8-Co : 0.5 のものを目指すことが好ましい。



以下に、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

#### 実施例 1

La（純度 99.9%）、Mg（純度 99.9%）およびNi（純度 99.9%）を、合計 12 kg 用意した。まず、La と Ni の全量を高周波誘導溶解炉内（るつぼ）に装入し、この炉内を 0.1 Torr にまで排気し、Ar ガスを 260 Torr になるまで導入した。次いで、加熱を開始し、溶解炉内の La と Ni を溶解した。その後、溶解炉内の温度が 1450℃に達するまで加熱した後、溶湯温度を 1350℃まで冷却した。そして、溶湯温度が 1350℃であることを確認した後、Mg の全量を溶解炉内（るつぼ）の合金溶湯に添加し、炉内圧力を監視しながら、溶湯温度を 1350℃に維持し、10 分間溶解作業を継続した。その後、得られた合金溶湯を、水冷定盤上にて冷却速度 150℃/sec の条件で冷却凝固させた。このような合金の作製処理を 3 度行い、ICP 発光分析にて組成を求め、その結果を表 1 に示した。なお、目標とする合金組成は、La : 0.7—Mg : 0.3—Ni : 3.3 に対して、本発明の実施例では高い精度でこの目標合金組成に近いものが得られた（Mg 組成比±5%以内）。

#### （比較例 1）

実施例 1 と全く同様に配合した La、Mg および Ni を、合計 12 kg 用意した。そして、この全量を高周波誘導溶解炉内（るつぼ）に装入し、この炉内を 0.1 Torr にまで排気し、Ar ガスを 260 Torr になるまで導入した。その後、約 60 分間誘導加熱を行い、溶湯温度が 1350℃に達した時点で、得られた合金溶湯を水冷定盤上にて冷却凝固させた。以上の合金作製を 3 度行い、ICP 発光分析にて組成を求めた。結果を表 1 に示す。

【表 1】

	mass%		
	Mg－希土類元素－Ni系水素吸蔵合金の組成		
	La	Mg	Ni
目標	32.61(0.7)	2.45(0.3)	64.94(3.3)
実施例 1	32.54(0.697)	2.47(0.303)	64.99(3.297)
	32.64(0.702)	2.42(0.298)	64.94(3.308)
	32.69(0.701)	2.44(0.299)	64.87(3.292)
比較例 1	33.02(0.781)	1.62(0.219)	65.36(3.659)
	33.29(0.832)	1.18(0.168)	65.53(3.874)
	32.87(0.749)	1.93(0.251)	65.20(3.515)

\*括弧内数値は、組成比である。

## 実施例 2

La（純度 99.9%）、Mg<sub>2</sub>Ni（純度 99.9%）、Ni（純度 99.9%）および Co（純度 99.9%）を、合計 12 kg 用意した。まず、La、Ni と Co の全量を、高周波誘導溶解炉内（るつぼ）に装入し、その炉内を 0.1 Torr にまで排気し、Ar ガスを 260 Torr になるまで導入した。次いで、加熱を開始し、溶解炉内の原料を溶解した。溶解炉内の温度が 1450℃に達するまで加熱した後、溶湯温度を 1350℃まで冷却した。そして、溶湯温度が 1350℃であることを確認した後、Mg<sub>2</sub>Ni の全量を溶解炉内（るつぼ）の合金溶湯に添加し、炉内圧力を監視しながら、溶湯温度を所定の値（1350℃）に維持し、10 分間溶解作業を継続した。その後、得られた合金溶湯を水冷定盤上に冷却速度 150℃/sec の条件で冷却凝固させた。このような合金の作製処理を 3 度行い、ICP 発光分析にて組成を求め、その結果を表 2 に示した。なお、目標合金組成は、La : 0.7－Mg : 0.3－Ni : 2.8－Co : 0.5 であるのに対し、本発明に適合する実施例の場合、高い精度で前記目標組成（Mg 組成比 ±5% 以内）に近い合金を製造することができた。

## （比較例 2）

実施例 2 と全く同様に配合した La、Mg<sub>2</sub>Ni および Ni を、合計 12 kg 用意した。そして、この全量を高周波誘導溶解炉内（るつぼ）に装入し、その炉内

- を 0.1 Torr にまで排気し、Ar ガスを 260 Torr になるまで導入した。その後、加熱を開始し、溶解炉内の原料を溶解し、溶解炉内の温度が 1450℃ に達するまで加熱した。次いで、Mg<sub>2</sub>Ni 全量を溶解炉内（るつぼ）の合金溶湯に添加した。このとき、炉内圧力は約 550 Torr にまで上昇したが、10 分間溶解作業を
- 5 継続した。その後、得られた合金溶湯を水冷定盤上にて冷却速度 150℃/sec の条件で冷却凝固させた。得られた合金の組成は、IPC 発光分析にてその組成を求めた。結果を表 2 に示す。

【表 2】

	mass%			
	Mg－希土類元素－Ni 系水素吸蔵合金の組成			
	La	Mg	Ni	Co
目標	32.59(0.7)	2.44(0.3)	55.09(2.8)	9.88(0.5)
実施例 2	32.61(0.701)	2.43(0.299)	55.06(2.803)	9.90(0.502)
	32.53(0.698)	2.46(0.302)	55.14(2.801)	9.87(0.499)
	32.56(0.702)	2.42(0.298)	55.16(2.814)	9.86(0.501)
比較例 2	33.18(0.814)	1.33(0.186)	55.54(3.223)	9.95(0.575)

\* 括弧内数値は、組成比である。

- 10 表 1 および表 2 からわかるように、本発明の方法によれば、目的とする組成の合金のばらつきを抑えて製造することが可能である。これに対し、比較例の方法では、Mg の蒸発損失が制御できず、目標組成から大きくはずれ、かつ合金組成のばらつきが生じている。

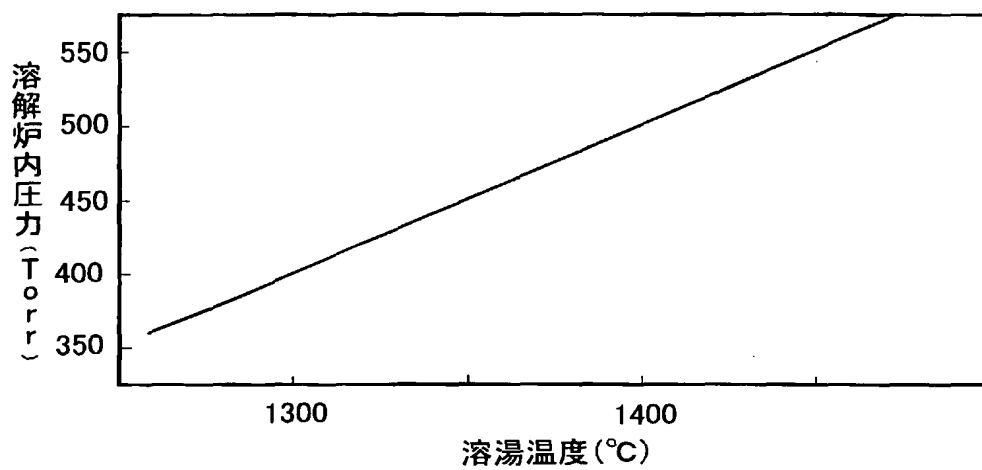
#### 15 産業上の利用可能性

本発明に関する技術は、次世代民生用電池として注目されるニッケル水素二次電池の負極材料や水素貯蔵用タンク等にご利用される材料を正確かつ効率的に製造することが必要とされる分野で利用される。

## 請求の範囲

1. Mg-REM-Ni 系水素吸蔵合金の製造に当り、まず希土類元素原料およびニッケル原料を溶解炉にて溶解することにより、REM-Ni 合金溶湯を得る第1工程、次いで、そのREMとNiとの合金溶湯中にマグネシウム原料を添加したのち、その溶解炉内を所定の圧力に保持することにより、Mg-REM-Ni 合金溶湯を得る第2工程、その後、Mg-REM-Ni 合金溶湯を所定の冷却速度で冷却して凝固させる第3工程、を経ることを特徴とするMg-REM-Ni 系水素吸蔵合金の製造方法。
2. 第2工程において、マグネシウム原料添加時のREM-Ni 合金溶湯の温度を、1250～1400℃とすることを特徴とする請求の範囲1に記載の製造方法。
3. 第2工程において、マグネシウム原料添加後の溶解炉内圧力を、500Torr以下に保持することを特徴とする請求の範囲1または2に記載の製造方法。
4. 第3工程において、Mg-REM-Ni 合金溶湯を冷却凝固させる際の冷却速度を、50～500℃/sec とすることを特徴とする請求の範囲1に記載の製造方法。

Fig.1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C22C1/02, 19/00, H01M4/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C22C1/02, 19/00, H01M4/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-125172 A (Japan Metals & Chemicals Co., Ltd.), 13 May, 1997 (13.05.97), Claims; Par. Nos. [0010], [0011] (Family: none)	1-4
Y	JP 54-128931 A (Mitsubishi Electric Corp.), 05 October, 1979 (05.10.79), Claims; page 2, upper right column, line 15 to lower left column, line 11 (Family: none)	1-4
Y	JP 2002-50351 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 February, 2002 (15.02.02), Claims; Par. Nos. [0003], [0008] (Family: none)	2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
16 May, 2005 (16.05.05)

Date of mailing of the international search report  
31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003229

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-226722 A (Toshiba Corp.), 21 August, 2001 (21.08.01), Claims (Family: none)	1-4
A	JP 2001-262247 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 26 September, 2001 (26.09.01), Par. No. [0005] (Family: none)	1-4

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003239

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☒ Claims Nos.: 13

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

Claim 13 is relevant to methods for treatment of the human body by surgery or therapy and thus relates to a subject matter which this International Searching Authority is not required, under the provisions of Article 17(2)(a)(i) of the PCT (continued to extra sheet)

2. ☐ Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003239

Continuation of Box No.II-1 of continuation of first sheet(2)

and Rule 39.1(iv) of the Regulations under the PCT, to search.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. <sup>7</sup> C22C1/02, 19/00, H01M4/38			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. <sup>7</sup> C22C1/02, 19/00, H01M4/38			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 9-125172 A（日本重化学工業株式会社）1997. 05. 13, 特許請求の 範囲 段落【0010】、【0011】（ファミリーなし）	1-4	
Y	JP 54-128931 A（三菱電機株式会社）1979. 10. 05, 特許請求の範囲 第 2 頁右上欄第 15 行～左下欄第 11 行（ファミリーなし）	1-4	
Y	JP 2002-50351 A（信越化学工業株式会社）2002. 02. 15, 特許請求の 範囲 段落【0003】、【0008】（ファミリーなし）	2	
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 16. 05. 2005		国際調査報告の発送日 31. 5. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 小川 武 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-226722 A (株式会社東芝) 2001. 08. 21, 特許請求の範囲 (フ ァミリーなし)	1-4
A	JP 2001-262247 A (同和鉱業株式会社) 2001. 09. 26, 段落【0005】 (フ ァミリーなし)	1-4